

水の味と¹⁷O NMRの信号幅との関連性について

日本電子(株) 分析機器技術本部NMRグループ

はじめに

最近、日本全体の経済的な余裕のためか、日本人の食生活に対するこだわりなのか、水に対する良否の評価が問われるようになってきている。この水の豊かな日本においてもミルクより高価な水が市販される時代になってきた。このような時代背景の中で、水の評価が¹⁷O NMRの信号幅で直接判定できるとの主張が一部でなされている¹⁾が、飲料水の¹⁷O NMRの信号幅を決めている要因は複雑であり、測定温度にも大きく影響される。そこで誤解の生じないように¹⁷O NMRに関する現状と若干の理論的背景を踏まえたNMRとしての見解を整理してみたい。

¹⁷O NMRの信号幅の要因

核スピン数が1/2以上の核(¹⁷Oは $I=5/2$)の緩和時間に対しては、核四重極モーメントの緩和機構が支配的である^{2,3)}。したがって、線幅が極度に尖鋭化している場合(液体の場合の多くはこの条件に当てはまる)緩和時間は次式で与えられる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \frac{(\rho^2 q Q)^2}{\hbar} \tau_c$$

ここで I はスピン数、 eq は核のまわりの電場勾配、 Q は四重極モーメント、 η は非対象パラメータ($\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$)、 τ_c は相関時間である。またNMRの信号幅(一般には信号強度の1/2の所の幅、半値幅 $\nu_{1/2}$ で表す)は $\nu_{1/2} = 1/\pi T_2$ で関係づけられる。したがって四重極モーメントを持つ核のNMR信号の半値幅は η 、 $\rho^2 q Q$ 、 τ_c の関数となっている。しかも η と eq は

観測核に対する化学結合や配位子の違いによって変化する。つまり観測核のまわりの電子の状態に依存しているのである^{8,9,10)}。このことが四重極モーメントを持った核の緩和時間の解釈や分子運動の議論を複雑にしている。特に信号幅のみからの議論には注意を要する。

¹⁷O NMRの緩和時間と水の構造

水の構造に関しては昔から議論されており、多くの研究が行われている。最近水分子の集合体のモデルとしてclusterとかflickering clusterなどの構造が提唱されており、計算機によるシミュレーション構造なども報告されている。

NMRによる水の構造に関する研究も多く報告されている^{5,6,11,12)}。Hindman^{5,6)}らは²Hと¹⁷O NMRの緩和時間の温度依存性の実験結果と誘電緩和の結果を合わせて、熱力学的な考察からclusterの存在を示唆している。Hindmanらの実験によると¹⁷Oの緩和時間 T_1 はFig. 1に示すように、温度に対して指数関数的な変化でなく、二つの指数関数の重ねあわせによって説明できる曲線になっている。すなわち T_1 の温度依存性は

$$-\ln T_1 = \ln (ae^{b/T} + ce^{d/T})$$

のような式に関係付けられている。そして、最初の項をprocess I、第2項をprocess IIとし、process Iはlattice water (cluster)からの寄与であり、process IIをfree waterからの寄与であると仮定している。さらに二相平衡モデル⁹⁾から

$$\text{H}_2\text{O (lattice)} \xrightleftharpoons[k_3]{k_1} \text{H}_2\text{O (free)}$$

を仮定し、解離速度 k_1 および会合速度 k_3 を、またfree waterの回転速度 k_1 、lattice waterの回転速度 k_2 を定義し、かつ $k_3, k_1 \gg k_1, k_2$ であると仮定すると

$$\frac{1}{T_1} \propto \left[\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_1 K} \right]$$

$$K = k_1/k_3 = [\text{H}_2\text{O, "free"}]/[\text{H}_2\text{O "lattice"}]$$

が成り立つ⁹⁾。これは実験結果に合うためH₂O "lattice"の存在を説明することができる。

また

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1'} + \frac{1}{T_1''} = Q'(\tau'_{1Q} + \tau''_{1Q})$$

$$Q' = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left[\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) (\rho^2 q Q)^2 \right]$$

を仮定すると誘電緩和とむすびつけることができ $\rho^2 q Q$ を直接測定することができる。したがって、 τ'_{1Q} 、 τ''_{1Q} を推定できるため、Debye-Stokesの式

$$\tau = 4\pi\eta a^3/3kT \quad (\eta: \text{粘度}, a: \text{分子半径})$$

からclusterの大きさの見積りもできる可能性を示唆している。

しかしながら上記のHindmanらの理論的な考察は純粋な水の場合であり、かつ $k_3, k_1 \gg k_1, k_2$ 、および $k_2 \ll k_1$ やlattice waterとfree waterで $\rho^2 q Q$ が変化しないなどの仮定の上にならなければならない。

■水の¹⁷O NMR信号幅の要因

実際の飲料水などの水の¹⁷O NMRの信号幅に影響をおよぼす要因としてはH-O間のスピン-スピン相互作用や常磁性溶解物、反磁性金属イオン¹⁴⁾などが考えられる。これらの影響に関して簡単に考察してみよう。

(1) H-O間のスピン-スピン結合定数 J_{OH} はアセトン中のH₂Oの場合、83±1Hzと測定されており、そのときの¹⁷O NMR信号の半値幅は56±1 Hzである¹⁴⁾。一方-15°Cの液体SO₂中のH₃O⁺の J_{OH} は107 Hzで、¹⁷Oの半値幅は34 Hzである¹⁵⁾。これらの測定はかなり特異な条件で行われているが、水の¹⁷O NMRの信号幅を考える上で重要な情報を提供している。つまり、H₃O⁺のように非対称パラメータ(η)が小さいと考えられる場合は¹⁷OのNMR信号は非常に尖鋭になる可能性を持っている。また通常のH₂Oの¹⁷O NMR信号の半値幅のオーダーは56 Hz前後である。したがってH₂OからH₃O⁺のように電子状態が変化した場合、両者が相関時間が変化しないとすると非対称パラメータ(η)が変化して¹⁷O NMRの信号幅が20 Hz程度変化する可能性がある。逆にいうと非対称パラメータの変化による¹⁷Oの信号幅の変化は20 Hz程度以下であろうと推定される。実際はこれらのデータには相関時間の変化も含まれているので、 η に依存する信号幅の変化はもう少し大きいであろう。また、H₂Oの J_{OH} が83 Hzであることは水素結合の¹Hの交換による¹⁷Oの信号幅の広がり程度の程度は少なくとも2×83 Hz以上になりうるであろうと推定される。

(2) 反磁性金属イオンの存在は金属によって水の水素結合を壊す場合と助ける場合があるとされている¹⁴⁾。そのためFig. 2に示す水の¹⁷Oの化学シフトの変化に関して、水分子と金属イオンの相互作用がいろいろ議論されている¹⁶⁾。この化学シフトの変化が直接¹⁷Oの信号幅に関係しているわけではないが、少なくとも化学シフトの変化は金属イオンによる水素結合に対する作用のみでなく¹⁷Oのまわりの電子状態の変化も示唆していることになる。したがって、水素結合の変化や電子状態の変化は¹⁷O NMRの信号幅に少なからず影響を与えていることになる。

(3) 常磁性物質の影響については大小様々で簡単に表現することはできないが、微量のMn, Co, Fe, Niなどが混入するとNMRの信号幅に大きな影響を与えることは周知の事実である。また水に溶けている酸素分子も常磁性であることも忘れてはならない。

以上のように水の¹⁷O NMRの信号幅に対しては種々の要因を考慮する必要がある。したがって1点の¹⁷O NMRの信号幅の測定から分子

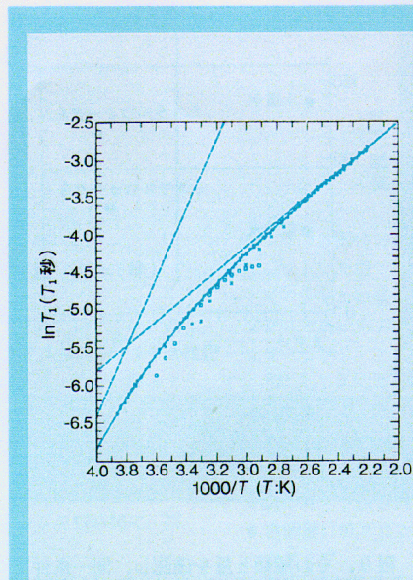


Fig. 1 H₂Oの¹⁷OのT₁の温度依存性¹⁾。点線はprocess IとIIの寄与。

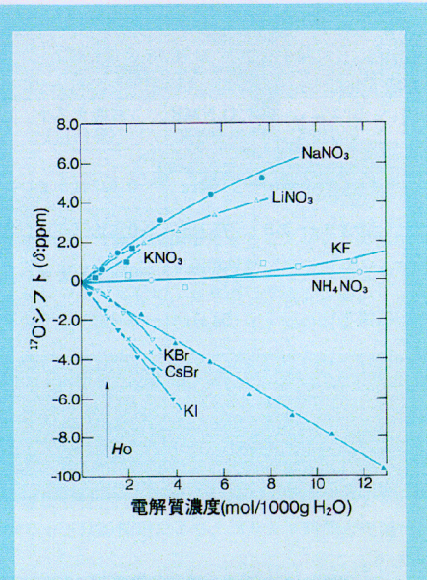


Fig. 2 反磁性電解質の希釈溶液の水の¹⁷O NMR信号の化学シフト¹⁵⁾。

運動を議論したり、clusterの大小を議論したりすることはきわめて危険であり、誤った結論に陥りやすい。¹⁷O NMRの信号幅から水分子の運動や水の構造を議論する場合は信号幅と温度の相関データや溶解物に対する詳細なデータなど総合的な見地から検討する必要がある。まして種々の水の間で相互比較する場合は特に注意を要する。

■水と味覚

飲料水の中にはCaやMgやNaなどのミネラル成分や有機物や酸素や炭酸ガスなど種々の物質が溶けているであろう。人間はそれら成分の総合的な組み合わせを味としてとらえているのではないだろうか。しかも人間には嗅覚や慣れなども味に関係してくるファクタとなるであろう。

したがって、このような複雑なからみから成り立っている味に対して¹⁷O NMRの信号幅のみで評価することなど到底不可能であろう。事実ある機関で“おいしい”と評価されている市販のミネラルウォーターAとB、およびある地方の“まずい”といわれている水道水とその蒸留水の4種の水に対して官能テストと¹⁷O NMRの信号幅との相関をとった結果、Table 1のようになった。

本官能テストはシェフェ (Scheffe) の一対比較法¹⁷⁾に従い、36人の判定者によって行われた。シェフェの方法とは試料検体を二つずつの組に分けて、それぞれの比較の結果を点数で表し、統計的な処理により平均嗜好度を

求める方法である。今回の場合は(うまい-まずい)の間を(+2, +1, 0, -1, -2)の点数で分けて判定されている。その数値解析の結果がTable 1の評価点である。シェフェの方法は評価の過程の中で組み合わせ効果、順序効果、分散が考慮されており信頼性のある嗜好度の評価法である。Table 1の結果によると二種のミネラルウォーターAとBの¹⁷Oの信号幅は117 Hzと71 Hzと差があるにもかかわらず、両方とも“おいしい”と評価されている。評価点においてもA, Bに対してそれぞれ0.6278, 0.5387となっており、¹⁷Oの信号幅の広い水の方が平均嗜好度の評価点が高い。また水道水とその蒸留水の評価においても、¹⁷Oの信号幅がそれぞれ136 Hzと54 Hzと大きな差があるにもかかわらず、いずれも“まずい”と評価されている。Table 1を図表化した相関図はFig. 3のようになる。

これらの結果から、¹⁷O NMRの信号幅と“おいしさ”との間に相関関係があるとは認められない。これは当然の結果といわざるを得ない。つまり前述したように水の¹⁷O NMRの信号幅をきめている要因は複雑であり、1点のみの¹⁷O NMRの信号幅の比較では何を比較しているのか分からない。したがって複雑な機構の組み合わせと考えられる味覚と直接的な相関が成り立つとはとても考えられないのである。

¹⁷O NMRの信号幅そのものが前述のように種々の要因で変化する。したがって¹⁷Oの信号幅の要因を考慮した上でないと、たとえ定性的とはいえ相対的な議論をしても意味が無いで

Table 1 水の¹⁷O NMRの信号幅と官能テストの相関

水の種類	¹⁷ O NMRの半値幅	官能テスト(評価点)
ミネラルウォーターA	117 Hz	+0.6278(うまい)
ミネラルウォーターB	71 Hz	+0.5389(うまい)
水道水	136 Hz	-0.8500(まずい)
蒸留水	54 Hz	-0.8222(まずい)

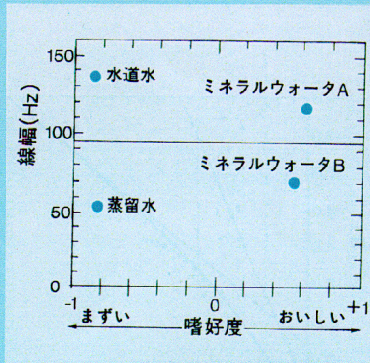


Fig. 3 水の¹⁷O NMRの信号幅と官能テストとの相関図。
 $Y = -0.25 \times 94.47$
 相関係数 = 5.4×10^{-3}

あろう。

■ おわりに

¹⁷O NMRは分子運動や分子集合体に関する知見を与える可能性を含んでいる。しかしながら、その緩和機構においては核四重極モーメントが支配的であるためやや複雑である。したがって¹⁷O NMRを用いて分子運動などの議論をする場合は

- ①¹Hとのスピンスピン結合の影響を除くためプロトンデカップリングのもとで測定すること。
- ②相関時間を見積もるためにも数点の温度で測定し、同一温度で相対比較を行なう。
- ③金属イオンなど溶解物を考慮する。可能な

限り、その種類と量を確認し、同一条件下で比較する。

などの細心の注意をはらわれたい。さらに可能な限り他の物性的な情報(たとえば誘電緩和など)とあわせて総合的な判断のもとに議論を遂行することを心掛けてほしい。

参考文献

- 1) 松下和弘: 食品と開発, 24, 82(1989).
- 2) Burgar, M. I., St. Amour, T. E. and Fiat, D.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 502(1981).
- 3) Abragam, A.: "The Principles of

Nuclear Magnetism," Oxford University Press, (1961).

- 4) Kintzinger, J. P.: "NMR of Newly Accessible Nuclei" Vol.2, 79, Academic Press, New York(1983).
- 5) Hindman, J. C., Zilen, A. J., Svirnickas, A., and Wood, M.: *J. Chem. Phys.*, **54** 621 (1971).
- 6) Hindman, J. C.: *J. Chem. Phys.*, **60**, 4488 (1974).
- 7) Anderson, J. E. and Fryer, P. A.: *J. Chem. Phys.*, **50**, 3784(1984).
- 8) Delville, A., Detellier, C., Gerstmans, A. and Laszlo, P.: *J. Magn. Reson.*, **42**, 14 (1981).
- 9) Butler, L. G. and Brown, T. I.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1503(1981).
- 10) Butler, L. G., Cheng, C. P. and Brown, T. L.: *J. Phys. Chem.*, **85**, 2738(1981).
- 11) Mulder, C. W. R., Schriver, J. and Leyto, J. C.: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2081(1983).
- 12) Hindman, J. C. H., Svirnickas, A. and Wood, M.: *J. Chem. Phys.*, **59**, 1517(1973).
- 13) Mateescu, G. D. and Benedickt, G. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3595(1979).
- 14) Earl, W. L. and Niederberger, W.: *J. Magn. Reson.*, **27**, 351(1977).
- 15) Luz, Z. and Yagil, G.: *J. Phys. Chem.*, **70**, 554(1966).
- 16) Hindman, J. C.: *J. Chem. Phys.*, **36**, 1000 (1961).
- 17) 日科技連官能検査委員会編, "新版官能検査ハンドブック" 日科技連出版社(1973).

●'90 日本電子ユーザーズミーティング・公演会などのご案内●

第1回日本電子FT NMRユーザーズミーティング(名古屋)

●会期: 1月10日 ●会場: 名古屋国際センター

第7回日本電子FT NMRユーザーズミーティング(福岡)

●会期: 1月21日 ●会場: 福岡ステーションプラザ

第6回日本電子MSユーザーズミーティング(福岡)

●会期: 1月22日 ●会場: 福岡ステーションプラザ

第4回日本電子FT NMRユーザーズミーティング(広島)

●会期: 1月23日 ●会場: 広島教育会館

表面分析懇話会

●会期: 1月28日 ●会場: 日本能率協会(名古屋)

材料科学と電子顕微鏡

●会期: 2月

●会場: 日本電子本社(昭島)

大阪 SEM 技術懇話会

●会期: 2月5日, 6日

●会場: 関西応用研究センター

東京 SEM 技術懇話会

●会期: 2月28日, 3月1日 ●会場: 日本電子本社(昭島)

●展示会出展のご案内●

ファインセラミックフェア'90

●会期: 3月13日~17日

●会場: 名古屋国際展示場